

10/516940

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106023 A1

(51) 国際特許分類: B01J 23/72, C07C 67/10, 69/54, 17/275, 19/16, C07B 61/00 (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07643 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2003年6月17日 (17.06.2003) (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語 (30) 優先権データ: 特願2002-175381 2002年6月17日 (17.06.2002) JP (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 船越 義郎 (FUMIYOSHI, Yoshirou) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 三木 淳 (MIKI, Jun) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府 摂津市 西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METALLIC COPPER CATALYST FOR POLYFLUOROALKYLETHYL IODIDE PRODUCTION AND PROCESS FOR PRODUCING POLYFLUOROALKYLETHYL IODIDE

WO 03/106023 A1

(54) 発明の名称: ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド製造用金属銅触媒及びポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法

(57) Abstract: A metallic copper catalyst which is for use in the addition of ethylene to a polyfluoroalkyl iodide; and a process for efficiently producing a polyfluoroalkylethyl iodide, which comprises using the metallic copper catalyst to conduct the addition of ethylene to a polyfluoroalkyl iodide. Also provided is a process for efficiently producing a polyfluoroalkylethyl iodide from a polyfluoroalkyl iodide, which comprises using the same metallic copper catalyst to conduct a telomerization reaction and a subsequent ethylene addition reaction.

(57) 要約: 本発明は、ポリフルオロアルキルアイオダイドへのエチレン付加反応に用いる金属銅触媒、及びポリフルオロアルキルアイオダイドのエチレン付加反応において該金属銅触媒を用いることによりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを効率的に製造する方法を提供する。また、テロメリゼーション反応及びそれに続くエチレン付加反応において同一の金属銅触媒を用いることにより、ポリフルオロアルキルアイオダイドからポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを効率的に製造する方法を提供する。

明細書

ポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法

5

技術分野

本発明は、ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンから、金属銅触媒を用いてポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法に関する。

背景技術

10 含フッ素アルキルアイオダイドは、例えば、界面活性剤、医薬品、機能性高分子等の広範な製品の製造原料として幅広い用途を有している。

特に、ポリフルオロアルキルアイオダイドのヨウ素とポリフルオロアルキル基の間にエチレンを付加した化合物（以下「ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド」と呼ぶ）は、ポリフルオロアルキルアイオダイドに比べ求核剤とヨウ素との置換反応が容易であるため、種々の化合物に変換が可能である。そのため、広範な製品の製造原料として注目されている。

このポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法としては、例えば、下記のポリフルオロアルキルアイオダイドのエチレン付加反応（以下単に「エチレン付加反応」と呼ぶ）を用いる方法が知られている。

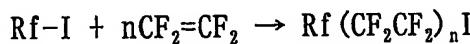


(式中、Rfは炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

該エチレン付加反応においては、ルテニウム／活性炭 (Ru/C)、白金／活性炭 (Pt/C)、銀／アルミナ (Ag/Al₂O₃) 等の貴金属を触媒として用いる方法 (Konrad von Werner, Journal of Fluorine Chemistry, 28 (1985) 229-233)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物を触媒として用いる方法 (Neal O. Brace, Journal of Fluorine Chemistry, 93 (1999) 1-25) 等が報告されている。しかし、貴金属は高価なため製造コストが高いという問題点がある。有機過酸化物は高価でかつ使い捨てであるため製造コストがかかるとともに、それ自体危険性があり、また反応生成物への不純物混入の原因になるとい

う問題点がある。また、金属銅触媒を用いたエチレン付加反応については、これまで報告例はない。

一方、原料であるポリフルオロアルキルアイオダイドを製造する方法としては、例えば、銅触媒を用いた下記のテロメリゼーション反応（以下単に「テロメリゼーション反応」と呼ぶ）が知られている（特開平 8-239336 号公報、Qing-Yun Chen ら、Journal of Fluorine Chemistry, 36 (1987) 483-489 等）。



（式中、Rf は炭素数 1～6 のポリフルオロアルキル、n は 1～8 の整数を表す）

これまで、このテロメリゼーション反応と上記のエチレン付加反応との連続する工程を、同一の触媒で実施できるとの報告例はなく、これが可能になれば、プロセスの簡略化、製造コストの低減化を図れることが期待される。

発明の開示

本発明は、ポリフルオロアルキルアイオダイドへのエチレン付加反応に用いる金属銅触媒、及びポリフルオロアルキルアイオダイドのエチレン付加反応において該金属銅触媒を用いることによりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

また、テロメリゼーション反応及びそれに続くエチレン付加反応において同一の金属銅触媒を用いることにより、ポリフルオロアルキルアイオダイドからポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを効率的に製造する方法を提供することを目的とする。

さらに、本発明の上記製法により得られるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドとアクリル酸酸塩等とを反応させ、有用なポリフルオロアルキルエチルアクリレートを効率的に製造する方法を提供することをも目的とする。

本発明者は、上記課題を解決するために銳意研究を重ねた結果、金属銅触媒を用いたエチレン付加反応によりポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する方法を見出し、これを更に発展させてここに本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記の発明に関する。

項1. ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンからポリフルオロアルキ

ルエチルアイオダイドを与えるエチレン付加反応で使用される金属銅触媒。

項2. ポリフルオロアルキルアイオダイドが一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

5 で示される化合物であり、ポリフルオロアルキルエチルアイオダイドが一般式 (II) :



(Rf は前記に定義される通りである)

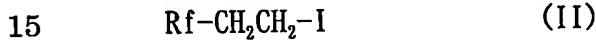
で示される化合物である項1に記載の金属銅触媒。

10 項3. 一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とする、一般式 (II) :



(Rf は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法。

項4. 金属銅触媒が粉末状金属銅触媒又は担体に担持された金属銅触媒であり、反応温度が 50 ~ 200 ℃であり、反応圧力が 0.01 ~ 3 MPa である項3に記載の製造方法。

項5. 工程 (a) 及び (b) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) の製造方法 :

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

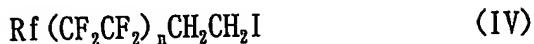
で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1 ~ 8 の整数を表し、Rf は前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :

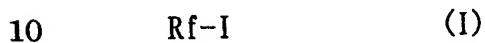


(Rf 及び n は前記に定義される通りである)

5 で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する工程。

項6. 工程 (a) ~ (c) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアクリレート (VI) の製造方法 :

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1 ~ 8 の整数を表し、Rf は前記に定義される通りである)

15 で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :



(Rf 及び n は前記に定義される通りである)

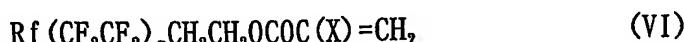
で示される化合物を製造する工程、

20 (c) 上記 (b) で得られる化合物 (IV) と一般式 (V) :



(式中、X は H 又は CH_3 、M はアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩を反応させて、一般式 (VI) :



25 (Rf、n、及び X は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートを製造する工程。

項7. 項3に記載の製造方法により得られる一般式 (II) :



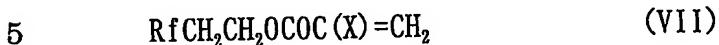
(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドと一般式 (V) :



(式中、X は H 又は CH₃、M はアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩とを反応させることを特徴とする、一般式 (VII) :



(Rf、n、及びX は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートの製造方法。

本発明を、以下詳細に説明する。

10 ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (II) の製造方法

本発明の金属銅触媒を用いたポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (II) の製造方法について説明する。本方法は、一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

15 で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させて、一般式 (II) :



(Rf は前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する方法である。

本発明の金属銅触媒は、金属単体の銅であれば特に限定はない。本発明の金属銅触媒の形状は、触媒活性の観点より、金属銅表面上で出発物質との接触面積が大きい粉末状のものが好ましい。粉末状銅の平均粒子径としては、例えば、0.1 ~ 300 μm程度が例示でき、30 ~ 150 μm程度が好ましい。

金属銅触媒の使用量は、例えば、化合物 (I) の重量に対して 0.1 ~ 90 重量% 程度であればよく、好ましくは 0.5 ~ 10 重量% 程度である。

25 また、本発明の金属銅触媒は、金属銅を担体に担持させたものであってもよい。用いられる担体としては、金属銅触媒の活性に悪影響を及ぼさない担体であれば特に限定はなく、例えば、金属酸化物が挙げられる。具体的には、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化銅、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、及び酸化ケイ素からなる群から選ばれる单一金属の金属酸化物、或いは亜鉛、鉄、

銅、チタン、ジルコニウム、セリウム、アルミニウム、及びケイ素からなる群から選ばれる2種以上の金属の複合酸化物等が挙げられる。金属銅を担持する担体の形状は特に限定はないが、触媒活性の観点から粉末状のものが好ましい。金属銅を担体に固定化する方法は、公知の方法を用いればよい。

5 金属銅を担体に担持させた金属銅触媒における金属銅の含有量は、触媒の合計量に対して、0.01～50重量%程度であればよく、0.1～20重量%程度とするのが好ましい。

金属銅を担体に担持させた金属銅触媒の使用量は、例えば、化合物(I)の重量に対して0.1～90重量%程度であればよく、好ましくは0.5～10重量%程度である。

10 また、本発明の金属銅触媒には、触媒の活性を上げるため他の金属を添加してもよい。例えば、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、スズ等が例示される。そのうち、スズが好ましい。添加する他の金属の使用量は、例えば、金属銅触媒の重量に対して0.1～90重量%程度であればよく、好ましくは10～30重量%程度である。他の金属は、触媒活性の観点から粉末状のものが好ましい。

15 Rfで表されるポリフルオロアルキルとしては、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のパーフルオロアルキル、或いは炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル上の水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキルが挙げられる。具体例としては、CF₃、C₂F₅、n-C₃F₇、i-C₃F₇、n-C₄F₉、i-C₄F₉、sec-C₄F₉、tert-C₄F₉、n-C₅F₁₁、i-C₅F₁₁、n-C₆F₁₃、i-C₆F₁₃等のパーフルオロアルキル、或いはCHF₂(CF₂)_m(mは1～5の整数)、CH₂F(CF₂)_m(mは1～5の整数)等のアルキル上の水素原子が少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル等が挙げられる。これらの化合物は、公知の方法により製造される。

20 本反応は、上記化合物(I)と金属銅触媒をエチレンガスの加圧下で反応させることができる。エチレンガスの圧力は、例えば、0.01～3MPa程度であればよく、好ましくは0.1～1MPa程度である。用いるエチレンガスは、化合物(I)に対し、例えば、1～1.2モル倍程度であればよい。

25 本反応は、例えば、オートクレーブ等の圧力加熱容器に化合物(I)及び金属銅触媒を入れ、容器内を脱気し、ヒーターにて反応温度まで昇温した後、エチレン

ガスを容器内に導入し、同温下一定時間攪拌して反応させることができる。反応温度は、例えば、50～200℃程度が例示される。好ましくは、安全性及び反応速度の点から、70～120℃程度であればよい。本反応は、エチレンが消費されると反応内圧が低下するため、逐次エチレンを供給し内圧を一定に保つことが好ましい。内圧が低下すると反応速度が遅くなるからである。本反応において、エチレンの圧力低下が見られなくなった時点を反応の終点とした。反応時間は、反応条件により変化しうるが、通常0.5～4時間程度である。

5 本反応は、上記金属銅触媒を用いることにより、高い転化率を達成することができる。また、高い選択率でモノエチレン付加体を製造することができる。また、10 上記の金属銅触媒は固体触媒であるため、生成物との分離が容易であり、かつ再利用が可能であるという利点も有している。

ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) の製造方法

次に、本発明の金属銅触媒を用いたテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応により、ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) を製造する方法について説明する。

テロメリゼーション反応は、一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1～6 のポリフルオロアルキルを表す)

20 で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1～8 の整数を表し、Rf は前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する反応である。

原料化合物 (I) における Rf で示されるポリフルオロアルキルの具体例は、前記で示した通りである。

金属銅触媒は、前記エチレン付加反応で示したもの用いればよい。

本反応は、公知の方法により実施することができる。例えば、オートクレーブ等の圧力加熱容器に化合物 (I) 及び金属銅触媒を入れ、容器内を脱気し、ヒーターにて80～140℃程度まで昇温する。テトラフルオロエチレンガスを容器内

に導入し、容器内圧を0.3～1.2MPa程度に保ち、同温同圧下、一定時間攪拌して反応させることができる。

このテロメリゼーション反応終了後、テロマー生成物を単離することなく同じ反応容器内で、引き続き上述のエチレン付加反応に供することができる。また、
5 エチレン付加反応は、テロメリゼーション反応で用いた金属銅触媒をそのまま用いることができる。テロメリゼーション反応後連続してエチレン付加反応を行う場合は、反応容器中のテトラフルオロエチレンを除き容器内を脱気してからエチレン付加反応を行うことが好ましい。

また、このテロメリゼーション反応終了後、テロマー生成物を単離して次のエチレン付加反応に供することもできる。この際、重合度の低いテロマー（例えば、
10 炭素数6以下のテロマー等）は、リサイクルするために蒸留で分離することが好ましい。

本発明の一連の製造方法を用いることにより、化合物(I)から化合物(IV)を1ステップで効率的に製造することができる。

15

ポリフルオロアルキルエチルアクリレート(VI)又は(VII)の製造方法

さらに、本発明の金属銅触媒を用いたテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応を経て、撥水撥油剤ポリマーの原料であるポリフルオロアルキルエチルアクリレート(VI)又は(VII)を製造する方法について説明する。

20 本方法は、上記のテロメリゼーション反応及びエチレン付加反応により得られる化合物(IV)と一般式(V)：



(式中、XはH又はCH₃、Mはアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩を反応させて、一般式(VI)：



(Rf、n、及びXは前記に定義される通りである)

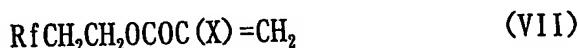
で示される化合物を製造する方法である。

化合物(IV)とカルボン酸塩(V)との反応は、例えば、常圧下、アルコール溶媒（例えば、アミルアルコール、t-ブタノール、2-プロパノール等）に化合

物 (IV) とカルボン酸塩 (V) を混合させ、通常、150～200℃程度で4～12時間程度加熱攪拌し、反応混合物からポリフルオロアルキルエチルアクリレート (VI) を精製することにより行うことができる。

5 M で示されるアルカリ金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、反応性の点からカリウムが好ましい。

また、上記製法により得られるポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (II) とカルボン酸塩 (V) とを、上記と同様の条件下で反応させることにより、一般式 (VII) :



10 (Rf、n、及びX は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートを製造することもできる。

本発明の一連の製造方法を用いることにより、化合物 (I) から撥水撥油剤ポリマーの原料として有用な化合物 (VI) 又は (VII) を効率的に製造することができる。

15 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをさらに明確にするが、これにより本発明が限定されるものではない。

実施例 1 (エチレン付加反応)

200ml ハステロイ (登録商標) 製のオートクレーブに、パーフルオロエチルアイオダイド (CF_3CF_2I) 138.6g、銅粉 8.21g (平均粒子径 45 μm 、三井金属社製) 20 を入れ脱気し、80℃まで昇温後、エチレンを導入しオートクレーブ内圧を 1.0 MPa とした。パーフルオロエチルアイオダイドが消費されると圧力が低下し気相中のエチレン分圧が高くなるので、エチレンの圧力に留意しながらエチレンを導入し、内圧を上記圧に保持した。エチレンの圧力の低下が見られなくなった時点を反応の終点とした。反応時間は 80 分であった。反応混合物を冷却後、ガスクロマトグラフィー (GC) で生成物の分析を行った。

25 パーフルオロエチルアイオダイドの転化率は 99.5% であり、生成したエチレン付加体 (エチレン 1 分子付加体) の選択率は 99.8% であった。

<GC 条件>

カラム：SE-30 3m

検出器：TCD 100mA

キャリアガス：ヘリウム 50ml/分

注入口（INJ）と検出器（DET）の温度：250°C

5 昇温条件：50°C（保持無し）→10°C/分→250°C（保持10分）

カラム：Pora-Q 3m

検出器：TCD 100mA

キャリアガス：ヘリウム 50ml/分

注入口（INJ）と検出器（DET）の温度：250°C

10 昇温条件：50°C（保持無し）→20°C/分→250°C（保持10分）

なお、カラムは、炭素数が1～4のポリフルオロアルキルアイオダイドを原料として用いた場合 Pora-Q を使用し、炭素数が5以上のポリフルオロアルキルアイオダイドを原料として用いた場合 SE-30 を使用した。

15 実施例2-6（エチレン付加反応）

パーフルオロエチルアイオダイドの代わりに1-ヨードパーフルオロオクタン($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{I}$)を用いた以外は、実施例1と同様に処理した。

反応混合物を冷却後、ガスクロマトグラフィー(GC)で生成物の分析を行った。その結果を表1に示す。

20

比較例1（エチレン付加反応）

パーフルオロエチルアイオダイドの代わりに1-ヨードパーフルオロオクタン($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{I}$)を用い、銅触媒の代わりに有機過酸化物のt-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート(t-Butyl peroxy isopropyl monocarbonate) (t-ブチルI、日本油脂(株)製)を用いること以外は、実施例1と同様に処理した。

反応混合物を冷却後、ガスクロマトグラフィー(GC)で生成物の分析を行った。その結果を表1に示す。

表1

	n-C ₈ F ₁₇ I g	銅触媒 g (wt% *)	反応温度 ℃	エチレン 圧力 MPa	反応時間 分	転化率 GC%
実施例2	132	13.4 (10)	80	0.1	105	99.94
実施例3	130.8	2.66 (2)	80	0.1	120	99.71
実施例4	125.3	2.51 (2)	80	0.55	58	99.89
実施例5	155.2	3.11 (2)	120	0.1	56	99.97
実施例6	122.5	0.62 (0.5)	120	0.55	40	99.86
比較例1	133.2	0.13g **	105	0.1-0.2	180	97.7

*: n-C₈F₁₇I に対する重量%

**: t-ブチル ペルオキシ イソプロピル モノカーボネート (パープチル I) を用いた

5

1-ヨードパーアルオロオクタンの転化率は、実施例2～6のいずれも99.7%以上であり、生成したエチレン付加体（エチレン1分子付加体）の選択率はいずれも99.9%以上であった。

10

実施例7 (テロメリゼーション反応-エチレン付加反応)

(1) 搅拌機を有する搅拌槽型加圧反応器に、1-ヨードパーアルオロブタン (n-C₈F₉I) 100g 及び銅粉 4g (325 メッシュ、キシダ化学(株) 製)を入れ、110℃に加熱する。同温下反応器にテトラフルオロエチレンを導入し、0.38MPa に加圧した。反応が進行するとテトラフルオロエチレンが消費されるので、内圧を確認し逐次テトラフルオロエチレンを導入して上記圧に保持した。総量 18g のテトラフルオロエチレンを導入した後、反応を停止した。

反応容器から反応混合物の分析サンプルを採取し、ガスクロマトグラフィー (GC) で生成物の分析を行った。その結果を表2に示す。このときの転化率は40.0%であった。

20

表2

生成物分布 : CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ (CF ₂ CF ₂) _n - I						
n	0	1	2	3	4	5
mol%	60.0	34.5	5.1	0.63	0.072	0.009

(2) 反応器を脱気後、80℃に昇温し、エチレンをゆっくりと導入して内圧を

0. 8 MPa に設定した。その後は、実施例 1 と同様に処理した。
パーフルオロエチルアイオダイドの転化率は 99.8 % であり、生成したエチレン付加体（エチレン 1 分子付加体）の選択率は 100 % であった。

5

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、ポリフルオロアルキルアイオダイドから安価な金属銅触媒を用いたエチレン付加反応により、効率的にポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造することができる。金属銅触媒を用いることにより、反応温度を低く設定することができ、反応終了後の触媒の分離が容易になり、また触媒の再利用も可能となる。

10

また、本発明の製造方法によれば、テロメリゼーション反応及びエチレン付加反応を同一の金属銅触媒を用いて 1 ステップで行うことができるため、一連のポリフルオロアルキルエチルアイオダイド製造プロセスの簡略化、それに伴う製造コストの低減化を図ることができる。

15

請求の範囲

1. ポリフルオロアルキルアイオダイドとエチレンからポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを与えるエチレン付加反応で使用される金属銅触媒。

5 2. ポリフルオロアルキルアイオダイドが一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物であり、ポリフルオロアルキルエチルアイオダイドが一般式

(II) :



(Rf は前記に定義される通りである)

で示される化合物である請求の範囲第 1 に記載の金属銅触媒。

3. 一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とエチレンを、金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とす

る、一般式 (II) :



(Rf は前記に定義される通りである)

20 で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法。

4. 金属銅触媒が粉末状金属銅触媒又は担体に担持された金属銅触媒であり、反応温度が 50 ~ 200 °C であり、反応圧力が 0.01 ~ 3 MPa である請求の範囲第 3 に記載の製造方法。

25 5. 工程 (a) 及び (b) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアイオダイド (IV) の製造方法 :

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1 ~ 8 の整数を表し、Rf は前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

5 (b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :



(Rf 及び n は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドを製造する工程。

6. 工程 (a) ~ (c) からなり、工程 (a) 及び (b) を同一の金属銅触媒
10 の存在下反応させることを特徴とするポリフルオロアルキルエチルアクリレート

(VI) の製造方法 :

(a) 一般式 (I) :



(式中、Rf は炭素数 1 ~ 6 のポリフルオロアルキルを表す)

15 で示される化合物とテトラフルオロエチレンを反応させて、一般式 (III) :



(式中、n は 1 ~ 8 の整数を表し、Rf は前記に定義される通りである)

で示される化合物を製造する工程、

(b) 上記 (a) で得られる化合物 (III) とエチレンを反応させて、一般式 (IV) :

20 $Rf(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I \quad (IV)$

(Rf 及び n は前記に定義される通りである)

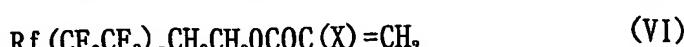
で示される化合物を製造する工程、

(c) 上記 (b) で得られる化合物 (IV) と一般式 (V) :



25 (式中、X は H 又は CH_3 、M はアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩を反応させて、一般式 (VI) :



(Rf、n、及び X は前記に定義される通りである)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートを製造する工程。

7. 請求の範囲第3に記載の製造方法により得られる一般式 (II) :



(式中、Rf は炭素数1～6のポリフルオロアルキルを表す)

で示されるポリフルオロアルキルエチルアイオダイドと一般式 (V) :



(式中、X は H 又は CH_3 、M はアルカリ金属を表す)

で示されるカルボン酸塩とを反応させることを特徴とする、一般式 (VII) :



(Rf、n、及びX は前記に定義される通りである)

10 で示されるポリフルオロアルキルエチルアクリレートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/72, C07C67/10, 69/54, 17/275, 19/16, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4587366 A (HOECHST AG.), 06 May, 1986 (06.05.86), Claims; table-comparative test C & JP 60-106533 A Claims; table-comparative test C & EP 140254 A1 & DE 3338300 A	1-4 5-7
Y	US 5639923 A (HOECHST AG.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims & JP 8-239336 A Claims & EP 718263 A1 & DE 4446758 A & CA 2166026 A	5-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 August, 2003 (19.08.03)Date of mailing of the international search report
02 September, 2003 (02.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 39-18112 B1 (E.I. DE PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 August, 1964 (28.08.64), Full description (Family: none)	6-7
A	JP 44-21086 B1 (Montecatini Edison S.p.A.), 09 September, 1969 (09.09.69), Claims (Family: none)	1-4
A	GB 1415245 A (KALI-CHEMIE AG.), 26 November, 1975 (26.11.75), Claims JP 49-14407 A Claims & DE 2218451 A & FR 2180863 A	1-4
A	US 3979469 A (CIBA-GEIGY CORP.), 07 September, 1976 (07.09.76), Claims & JP 49-88811 A Claims & DE 2361807 A & FR 2211430 A & GB 1411200 A	1-4
A	US 4650913 A (E.I. DE PONT DE NEMOURS AND CO.), 17 March, 1987 (17.03.87), Claims & JP 61-134329 A Claims & EP 194348 A2	1-4
A	US 3557224 A (CIBA-LTD.), 19 January, 1971 (19.01.71), Claims; examples & JP 50-3288 B1 Claims; examples & FR 1584898 A & GB 1189576 A & DE 1793495 A	5
P,A	JP 2002-316956 A (Daikin Industries, Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full description (Family: none)	5
P,A	JP 2002-316957 A (Daikin Industries, Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full description & WO 02/85823 A	5
P,A	JP 2003-183190 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Full description (Family: none)	6,7

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P 0 3 - 4 1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP03/07643	国際出願日 (日.月.年) 17.06.03	優先日 (日.月.年) 17.06.02	
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された磁気ディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。
ポリフルオロアルキルエチルアイオダイド製造用金属銅触媒及びポリフルオロアルキルエチルアイオダイドの製造方法

5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。
 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 7 B01J 23/72, C07C 67/10, 69/54, 17/275, 19/16,
C07B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 7 B01J 21/00-38/74, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JST Plus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4587366 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1986.05.06, 特許請求の範囲, 表一比較試験C	1-4
Y	&JP 60-106533 A, 特許請求の範囲, 表一比較試験C &EP 140254 A1&DE 3338300 A	5-7
Y	US 5639923 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1997.06.17, 特許請求の範囲 &JP 8-239336 A, 特許請求の範囲 &EP 718263 A1&DE 4446758 A&CA 2166026 A	5-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祥

4G 9045



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 39-18112 B1(イー、アイ、デュポン、デ、ニモアス、エンド、コンパニー)1964.08.28, 明細書全文(ファミリーなし)	6-7
A	JP 44-21086 B1(モンテカチーニ・エジソン・ソシエタ・パー・アシオネ)1969.09.09, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
A	GB 1415245 A(KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT)1975.11.26, 特許請求の範囲 &JP 49-14407 A, 特許請求の範囲 &DE 2218451 A&FR 2180863 A	1-4
A	US 3979469 A(CIBA-GEIGY CORPORATION)1976.09.07, 特許請求の範囲 &JP 49-88811 A, 特許請求の範囲 &DE 2361807 A&FR 2211430 A&GB 1411200 A	1-4
A	US 4650913 A(E. I. DE PONT DE NEMOURS AND COMPANY)1987.03.17, 特許請求の範囲 &JP 61-134329 A, 特許請求の範囲 &EP 194348 A2	1-4
A	US 3557224 A(CIBA-LIMITED)1971.01.19, 特許請求の範囲, 実施例 &JP 50-3288 B1, 特許請求の範囲, 実施例 &FR 1584898 A&GB 1189576 A&DE 1793495 A	5
PA	JP 2002-316956 A(ダイキン工業株式会社)2002.10.31, 明細書全文(ファミリーなし)	5
PA	JP 2002-316957 A(ダイキン工業株式会社)2002.10.31, 明細書全文&WO 02/85823 A	5
PA	JP 2003-183190 A(ダイキン工業株式会社)2003.07.03, 明細書全文(ファミリーなし)	6, 7